

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 29 676 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 69/28**  
// C 08 G 69/46

⑲ Aktenzeichen: P 43 29 676.9  
⑳ Anmeldetag: 2. 9. 93  
㉑ Offenlegungstag: 10. 3. 94

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
09.09.92 CH 02833/92

⑦① Anmelder:  
Ems-Inventa AG, Zürich, CH

⑦④ Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys., 80331 München; Lewald, D., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Dalla Torre, Hans, Dr., Domat, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur stufenweisen kontinuierlichen Polykondensation von hochviskosen, insbesondere amorphen und teilaromatischen Copolyamiden sowie nach diesem Verfahren herstellbare amorphe teilaromatisch Copolyamide

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Polykondensation von hochwertigen hochviskosen, insbesondere amorphen teilaromatischen Copolyamiden auf der Basis von Hexamethyldiamin sowie Iso- und Terephthalsäure, das stufenweise in mehreren nacheinander geschalteten Reaktoren durchgeführt wird, wovon der letzte ein Doppelschneckenextruder mit mehreren Entgasungszonen ist, wobei in äußerst kurzen Reaktionszeiten besonders hohe Viskositäten erreicht werden können, die im Batch-Prozess nicht mehr verarbeitbar sind.  
Die Erfindung betrifft außerdem nach diesem Verfahren herstellbare neue amorphe teilaromatische Copolyamide.

DE 43 29 676 A 1

DE 43 29 676 A 1

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand.

Die Erfindung betrifft insbesondere eine kontinuierliche stufenweise Polykondensation zur Herstellung von  
 5 insbesondere amorphen, teil-aromatischen hochmolekularen Copolyamiden, welche sich von Hexamethylendi-  
 amin, Isophthalsäure und Terephthalsäure sowie gegebenenfalls von weiteren polyamidbildenden Monomeren,  
 wie weitere Diamine oder Monomere wie sie in Anspruch 15 aufgeführt sind, ableiten sowie nach diesem  
 Verfahren herstellbare teilaromatische Copolyamide.

Zahlreiche Patente wie U.S. 2,696,482, U.S. 3,382,216, U.S. 3,597,400 und EP 70 001 beschreiben die Herstellung  
 10 von amorphen glasklaren Copolyamiden, wobei die Anwesenheit von aromatischen oder cycloaliphatischen  
 oder aliphatischen Seitengruppen in der Polymerkette eine Erhöhung des Glasumwandlungspunktes, des  
 Schmelzpunktes und der Steifigkeit zur Folge haben.

Die Herstellung von amorphen Copolyamiden kann aus Carbonsäurehalogeniden und Diaminen durch Lö-  
 sungspolymerisation in wasserfreien Lebensmitteln erfolgen; letztere sind häufig organische Basen. Mit dieser  
 15 Methode könnten zwar hohe Molekulargewichte erzielt werden. Aufgrund der relativ hohen Kosten der  
 aufwendigen Lösungsmittel- und Salzurückgewinnung bzw. Aufarbeitung sowie der unökonomischen, niedrigen  
 Polymerkonzentrationen hat dieses Verfahren aber keine bedeutende industrielle Anwendung gefunden.

Die industriell meist genutzte Art, amorphe Copolyamide herzustellen, beruht auf der chargenweisen Poly-  
 kondensation in der Schmelze aus Dicarbonsäuren und Diaminen unter Druck in Gegenwart von Wasser,  
 20 welches bei Temperaturen von 180° – 290°C bei vermindertem Druck und Stickstoffbegasung aus dem Reak-  
 tionsgemisch entfernt werden muß. Besondere Schwierigkeiten bereiten die erreichbaren sehr hohen Moleku-  
 largewichte wegen der damit verbundenen hohen Schmelzviskositäten und des erschwerten Rührens und des  
 Austragens des Polymeren aus dem Autoklaven.

EP 306 165 beschreibt eine katalytische Polykondensation von Nylon-Salzen zu Copolyamiden in einem  
 25 aliphatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, in welchem das Nylon-Salz zusammen mit einem Polymerisa-  
 tionskatalysator nicht gelöst, sondern suspendiert vorliegt. Dadurch werden höhere Molekulargewichte und  
 kürzere Reaktionszeiten erreicht. Die Verwendung eines Lösungsmittels, welches nachträglich aufbereitet  
 werden muß, die relativ niedrige Polymerkonzentration im Lösungsmittel, ferner die erforderliche Polymerfiltration  
 lassen diese Verfahrensweise aufwendig und damit unökonomisch werden.

In einem weiteren Patent, US 4 963 646, wird die chargenweise Herstellung von amorphen Copolyamiden aus  
 30 Salzen des Hexamethylendiamins und der Isophthalsäure bzw. der Terephthalsäure zu Präpolymeren beschrie-  
 ben, welche in geeigneten Mischungen mittels Entgasungsextrudern zum gewünschten Molekulargewicht poly-  
 kondensiert werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es nicht kontinuierlich durchgeführt wird, d. h. daß  
 das Salz separat hergestellt, dieses separat präpolymerisiert und wiederum separat in einen Extruder weiter  
 35 polykondensiert wird.

In der U.S. 4,983,719 werden transparente amorphe Copolyamide für Verpackungen beschrieben. Auch diese  
 Copolyamide werden diskontinuierlich durch Chargenpolykondensation in der Schmelze produziert.

EP 0 410 650 beschreibt die Herstellung von besonderen Copolyamiden aus Nylon-Salzen im Extruder an  
 40 Stelle eines Chargen-Reaktors; diese Verfahrensweise und die Reaktion mit einem Katalysator im Extruder gibt  
 Anlaß zu inhomogenen Produkten; außerdem ist der Durchsatz gering.

Es war daher Aufgabe dieser Erfindung, eine Verfahrensweise zu entwickeln, welche eine ökonomisch  
 vertretbare, kontinuierliche Herstellung von amorphen hochviskosen Copolyamiden ermöglicht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren zur stufenweisen kontinuierlichen Polykondensation von  
 insbesondere amorphen, teilaromatischen Copolyamiden, gemäß Anspruch 1 und durch die hochmolekularen  
 45 Copolyamide gemäß Anspruch 16.

Die Aufgabe wird insbesondere dadurch gelöst, daß die Polykondensation stufenweise in verschiedenen, aber  
 miteinander verbunden Reaktionsapparaturen durchgeführt wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine beträchtliche Verkürzung der Reaktionszeit und eine  
 Vereinfachung der Arbeitsabläufe ermöglicht. So beträgt die totale Durchlauf- oder Reaktionszeit im erfin-  
 50 dungsgemäßen Verfahren maximal 150 Minuten gegenüber 3 – 7 Stunden im Batch-Prozeß. Gleichzeitig lassen  
 sich ohne Schwierigkeiten die für hochwertige Anwendung im Verpackungsbereich oder für den Einsatz im  
 Automobilsektor geforderten hohen Molekulargewichte und damit Copolyamide mit hohen Viskositäten her-  
 stellen. Diese sind im konventionellen Batch- oder Autoklavenprozeß entweder nicht erreichbar oder nicht mehr  
 verarbeitbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in vorteilhafter Weise angewendet, wenn das eingesetzte Gemisch der  
 55 Basismonomeren aus Iso- und Terephthalsäure, das im Molverhältnis 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt im Molverhält-  
 nis 90 : 10 bis 99 : 1 eingesetzt wird, bis zu 25 Molprozent einer weiteren aromatischen Dicarbonsäure enthält,  
 wobei 5-tertiär-Butylisophthalsäure und 2,6-Naphtalindicarbonsäure bevorzugt sind.

Ebenfalls bevorzugt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für amorphe Copolyamide, die neben  
 60 Hexamethylendiamin als Basisdiamin aus bis zu 25 Molprozent weiterer Diamine, bevorzugt aus der Gruppe  
 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan,  
 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan,  
 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin  
 und m/p-Xylylendiamin,  
 65 hergestellt werden.

Schließlich wird das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt für amorphe Copolyamide, die aus den Basismo-  
 nomeren und zusätzlich bis zu 30 Gewichts-% mindestens eines Lactams oder einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure mit 6  
 bis 12 C-Atomen oder eines Diamins mit 4 bis 14 C-Atomen und einer Dicarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen

hergestellt werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Copolyamide zeichnen sich neben ihrem hohen Molekulargewicht durch ausgezeichnete Transparenz, hohe Wärmeformbeständigkeit, niedrige Wasseraufnahme, besondere Zähigkeit und Steifheit und niedere Gaspermeationswerte aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet das Herstellen einer wässrigen Reaktionsmischung mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% aus dem hierin gelösten Hexamethylendiamin und eventuell weiteren Diaminen, und aus weiteren polyamidbildenden Monomeren bzw. Ausgangsstoffen, insbesondere aromatischen Dicarbonsäuren, Kettenreglern, Katalysatoren und anwendungsbedingten Additiven, aus der unter Erwärmen auf Temperaturen zwischen 100°C und 300°C, insbesondere 100°C bis 260°C, und unter Druck von mindestens 15 bar ein Vorkondensat hergestellt wird. Dabei stellt sich der Druck bevorzugt durch Wassergehalt und Reaktionstemperatur ein. Aus dem Vorkondensat, welches noch 5 bis 40 Gew.-% Wasser enthält, wird durch Erhöhung der Temperatur auf 220 bis 350°C, insbesondere 220 bis 300°C, bei mindestens 20 bar Druck ein Präpolymere hergestellt. Die bis dahin benötigte Reaktionszeit beträgt zwischen 15 und 145, bevorzugt zwischen 30 und 90 Minuten. Das Vorkondensat wird in einem Doppelschneckenextruder, der mindestens drei, bevorzugt vier Entgasungszonen hat, innerhalb von 0,2 bis 5 Minuten, bevorzugt innerhalb von 0,5 bis 2 Minuten, bei 220° bis 350°C, insbesondere 220 bis 300°C, Reaktionstemperatur und schrittweiser Entgasung zum Copolyamid kondensiert und so zur Weiterverarbeitung problemlos ausgetragen.

Die Monomeren Hexamethylendiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure können zusätzlich bis zu 30 Gew.-% mindestens eines Lactams oder einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen oder einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen und eines aliphatischen Diamins mit 4 bis 14 C-Atomen als weitere Ausgangsstoffe, d. h. als weitere polyamidbildende Monomere enthalten.

#### Beispiel 1

Eine wässrige Lösung der Diamine Hexamethylendiamin und Isophorondiamin (3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin) mit Caprolactam im Molverhältnis 75 : 20 : 5 wurde in ein auf 90°C geheiztes Lösgefäß gegeben und nachfolgend mit der äquivalenten Menge Isophthalsäure und Terephthalsäure im Molverhältnis 10 : 90 und mit weniger als 1 Gew.-% Essigsäure und phosphorige Säure versetzt. Durch Zugabe von Wasser wurde eine klare Lösung mit 45 Gew.-% Feststoffanteil eingestellt.

Diese Lösung wurde kontinuierlich durch zwei röhrenförmige, nacheinander angeordnete, beheizbare Verdampfungsgefäße (A und B) geleitet.

Im ersten Verdampfungsgefäß (A) entstand bei 210°C Innentemperatur und 15 bar Druck ein Vorkondensat mit etwa 20 bis 25 Gew.-% Feststoffanteil.

Im zweiten Verdampfungsgefäß (B) entstand bei 270°C und 25 bar ein Präpolymere mit 86–88% Feststoffgehalt, an dem 0,5%ig in m-Kresol/20°C eine, dem niedrigen Polymerisationsgrad entsprechende relative Lösungsviskosität von 1,098 und eine Schmelzviskosität von 410 Pa·s/200°C gemessen wurden. Die totale Reaktionszeit betrug 30 Min.

Das breiartige Präpolymere wurde weiter in einen Doppelschnecken-Extruder vom Typ ZSK 30 gefördert, dessen vier Entgasungszonen mit Vakuum von 15 bis 25 mbar und Stickstoffbeschleierung genutzt wurden: Bei 135 U/Min., einer Verweilzeit von 2,0 Min. und 3,5 kg Durchsatz pro Stunde waren die Heizzonentemperaturen 150°C/260°C/270°C/280°C/275°C/265°C.

Am entstandenen amorphen Copolyamid wurde gemessen:

|                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| rel. Lösungsviskosität          | 1,465                   |
| Carboxylgruppengehalt           | 50 $\mu$ Aequ/g Polymer |
| Aminogruppengehalt              | 40 $\mu$ Aequ/g Polymer |
| Glasumwandlungstemperatur $T_G$ | 175°C                   |
| max. Feuchtigkeitsaufnahme      | 0,22%                   |

Analog Beispiel 1 wurden eingesetzt:

- 2) Hexamethylendiamin, Isophthalsäure, Terephthalsäure im Molverhältnis 50 : 34 : 16
- 3) Hexamethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexyl-methan, Isophthalsäure, Terephthalsäure im Mol-Verhältnis 80 : 20 : 90 : 10
- 4) Hexamethylendiamin, m-Xylylendiamin, Isophthalsäure Terephthalsäure im Mol-Verhältnis 70 : 30 : 90 : 10
- 5) Hexamethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexyl-methan, m-Xylylendiamin, Isophthalsäure, Terephthalsäure im Mol-Verhältnis 60 : 20 : 20 : 90 : 10
- 6) Hexamethylendiamin, Isophthalsäure, t-Butylisophthalsäure im Mol-Verhältnis 100 : 90 : 10
- 7) Hexamethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-methan, Isophthalsäure, 2, 6-Naphthalindicarbonsäure im Mol-Verhältnis 80 : 20 : 90 : 10

## 1) Präpolymere Zone B

| Bei-<br>spiel | Feststoff-<br>konzentra-<br>tion | $\eta/\text{rel}$<br>(0.5%<br>m-Kresol) | $T_c^\circ\text{C}$<br>(feucht) | Reaktions-<br>bedingungen |
|---------------|----------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------|
| 2             | ~ 80                             | 1,051                                   | 82°                             | 25 bar/232°               |
| 3             | ~ 86                             | 1,048                                   | 115°                            | 26 bar/228°               |
| 4             | ~ 85                             | 1,045                                   | 95°                             | 25 bar/235°               |
| 5             | 88                               | 1,056                                   | 124°                            | 26 bar/226°               |
| 6             | 86                               | 1,062                                   | 102°                            | 28 bar/220°               |
| 7             | 84                               | 1,064                                   | -                               | 28 bar/222°               |

## 2) Entgasungsextruder

| Bei-<br>spiel | Extruderheizzone |     |     |     |     |     | Tempera-<br>tur-<br>Schmelze<br>°C | Durch-<br>satz<br>kg/<br>Std | Copolyamid<br>rel. Vis-<br>kosität<br>(0.5 %ig) | Copolyamid<br>Endgruppen<br>NH <sub>2</sub> /COOH<br>molequ/g |
|---------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------------------------------|------------------------------|---|---|
|               | 1                | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |                                    |                              |   |   |
| 2             | 160              | 260 | 260 | 275 | 270 | 260 | 270°                               | 2                            | 1,60  | 18/80   |
| 3             | 160              | 260 | 260 | 275 | 275 | 265 | 275°                               | 4                            | 1,49  | 29/95   |
| 4             | 160              | 260 | 270 | 280 | 280 | 260 | 267°                               | 4                            | 1,418   | 15/106  |
| 5             | 160              | 260 | 270 | 280 | 280 | 260 | 265°                               | 4                            | 1,422   | 13/102  |
| 6             | 160              | 265 | 270 | 280 | 280 | 260 | 268°                               | 2                            | 1,37  | 15/75   |
| 7             | 160              | 265 | 270 | 280 | 280 | 260 | 264°                               | 2                            | 1,39  | 20/94   |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Polykondensation von hochmolekularen, insbesondere amorphen, teilaramatischen Copolyamiden auf Basis der Monomeren Hexamethyldiamin sowie gegebenenfalls weiteren Diaminen, Isophthalsäure und Terephthalsäure und weiteren Ausgangsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer wässrigen Reaktionsmischung aus der wässrigen Lösung der Diamine und aus den weiteren Ausgangsstoffen, unter Erwärmen und mindestens 15 bar Druck ein Vorkondensat, nachfolgend unter Erhöhung von Temperatur und Druck ein Präpolymere und schließlich das Copolyamid durch Kondensation, in einem Entgasungsextruder hergestellt wird, wobei die gesamte Reaktionszeit maximal 2,5 Stunden beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Entgasungsextruder ein Doppelschneckenextruder mit mehreren Entgasungszonen ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Doppelschneckenextruder mindestens drei, bevorzugt vier Entgasungszonen hat.

4. Verfahren nach einem der vorausstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Ausgangsstoffe im wesentlichen Dicarbonsäuren, Katalysatoren, Kettenregler und verwendungsbedingte Additive sind.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorkondensat 5 bis 40 Gew.-% Wasser enthält.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorkondensat bei 100 bis 300°C, insbesondere bei 100 bis 260°C und mindestens 15 bar hergestellt wird.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymere bei 220 bis 350°C insbesondere bei 220 bis 280°C und mindestens 20 bar hergestellt wird.

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymere eine Schmelzviskosität von maximal 500 Pa · s bei 200°C erreicht.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit für Vorkondensat und Präpolymere 15 bis 145 Minuten, bevorzugt 30 bis 90 Minuten beträgt.
11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit im Doppelschneckenextruder bei maximal 100 mbar Druck und bei einer Reaktionstemperatur von maximal 350°C, bevorzugt maximal 300°C, 0,2 bis 5,0, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Minuten beträgt. 5
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck 15–50 mbar, insbesondere 15–25 mbar beträgt.
13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Isophthalsäure und Terephthalsäure, in dem bis zu 25 Mol-% durch mindestens eine weitere aromatische Dicarbonsäure mit 8 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 5-tertiär-Butylisophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure ersetzt sind, eingesetzt wird. 10
14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Hexamethylen-diamin durch bis zu 25 Mol-% mindestens eines weiteren cycloaliphatischen oder araliphatischen Diamins mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt aus der Gruppe 15
  - 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan,
  - 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan und
  - 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan
  - 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin 20
  - und m- oder p-Xylylendiamin,
 ersetzt ist.
15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren zusätzlich bis zu 30 Gew.-% mindestens eines Lactams oder einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen oder einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen und eines aliphatischen Diamins mit 4 bis 14 C-Atomen als weitere Ausgangsstoffe enthalten. 25
16. Amorphe, teilaromatische Copolyamide, herstellbar nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 15.

30

35

40

45

50

55

60

65